

## SrO及びBaOを含有する陰極線管パネルガラス

### 発明の背景：

本発明は、カラーテレビジョン管に用いられる陰極線管パネルガラスに関するものである。

陰極線管の外囲器は、映像が映し出されるパネル部と、電子銃が装着される管状のネック部と、パネル部とネック部を接続する漏斗状のファンネル部とを有している。電子銃から出た電子線は、パネル部の内面に設けられた蛍光体を発光させてパネル部に映像を映し出す。この時に制動X線が管内に発生する。この制動X線が外囲器を通して管外に漏れると人体に悪影響を及ぼすため、この種の外囲器には高いX線吸収能を有することが要求されている。

ガラスのX線吸収係数を高めるためには、PbOをガラス中に含有させればよい。しかし、PbOを含有したガラスをパネルガラスに用いると、映像を映し出す際に発生する電子線及びX線照射によって、ブラウニングと呼ばれる着色が生じ、画像が見にくくなるという問題が起こる。

そこで、ブラウニングを抑えるために、PbOの代わりにSrO及びBaOをガラス中に多量に含有させた陰極線管パネルが開発されている。

しかしながら、ガラス中にこれら成分を多量に含有させると、ガラスにバリウムダイシリケート( $BaO \cdot 2SiO_2$ )及びストロンチウムシリケート( $SrO \cdot SiO_2$ )のような失透ブツが析出し、液相温度が上昇してガラスの成形が困難になるという問題が生じる。また、これらの失透ブツがパネルガラスの画像表示面に発生して、欠陥となることがあり、生産歩留まりを下げていた。

バリウムダイシリケート及びストロンチウムシリケートの失透ブツの発生を抑えるためにSrO及びBaOの含有量を下げるに、その分のX線吸収係数が

低下してしまう。

発明の概要：

それ故に本発明の目的は、0.6 ÅにおけるX線吸収係数が28.0 cm<sup>-1</sup>以上であり、且つ、バリウムダイシリケート及びストロンチウムシリケートの析出温度域を低下させ、これらの失透ブツが発生しにくい陰極線管パネルガラスを提供することにある。

本発明者等は、種々の実験を繰り返した結果、十分なX線吸収能を得るために、SrO及びBaOを多量に含有しても、これらの成分の失透ブツによる液相温度の上昇を抑えることが可能な組成域を見いだし、提案するものである。

本発明によれば、実質的にPbOを含有せず、質量百分率で、SrO 9~9.5%及びBaO 8.5~9%を含有し、しかもSrO/(SrO+BaO)が0.50~0.53であり、0.6 ÅにおけるX線吸収係数が28.0 cm<sup>-1</sup>以上であることを特徴とする陰極線管パネルガラスが得られる。

本発明の陰極線管パネルガラスは、SrO及びBaOを多量に含有させていため、PbOを含まなくても、0.6 Åの波長におけるX線吸収係数が28.0 cm<sup>-1</sup>以上にすることができる。

ガラス中にSrOやBaOを多量に含有させると、通常、バリウムダイシリケートやストロンチウムシリケートの失透ブツが発生しやすくなり、液相温度を上昇させて、ガラスの成形が困難になるが、本発明の陰極線管用ガラスは、質量百分率で、SrO 9~9.5%、BaO 8.5~9%、SrO/(SrO+BaO) 0.50~0.53に限定することで、これらの失透ブツの生成を抑制し、液相温度を860°C以下に低下させることができ、ガラスの成形をしやすくすることができる。

また本発明によれば、実質的にPbOを含有せず、質量百分率で、SiO<sub>2</sub> 50~70%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~4%、MgO 0~4%、CaO 0~4%、SrO 9~9.5%、BaO 8.5~9%、ZnO 0~2%、Na<sub>2</sub>O 5~10%、K<sub>2</sub>O 5~10%、ZrO<sub>2</sub> 0~3%、TiO<sub>2</sub> 0~3%、

$\text{CeO}_2$  0~2%、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0~2%、及び $\text{P}_2\text{O}_5$  0~2%を含有し、しかも $\text{SrO}/(\text{SrO}+\text{BaO})$  が0.50~0.53であり、0.6 ÅにおけるX線吸収係数が $28.0 \text{ cm}^{-1}$ 以上であることを特徴とする陰極線管バルガラスが得られる。

本発明においてガラスの組成を上記のように限定した理由は、次のとおりである。

$\text{PbO}$ は、ガラスのX線吸収能力を高める成分であるが、 $\text{PbO}$ を含有すると電子線およびX線照射によってブラウニングと呼ばれる着色を起こすため、本発明のガラスには導入すべきではない。

$\text{SiO}_2$ は、ガラスのネットワークフォーマーとなる成分であるが、50%より少ないと、ガラスの粘度が低くなり成形が困難となり、70%より多いとガラスの熱膨張係数が低くなりすぎて、ファンネルガラスの膨張係数と整合しなくなる。 $\text{SiO}_2$ の好ましい範囲は53~67%である。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ もガラスのネットワークフォーマーとなる成分であるが、4%より多いと、ガラスの粘度が高くなり成形が困難となる。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は好ましくは3%以下である。

$\text{MgO}$ 及び $\text{CaO}$ はガラスを溶融しやすくすると共に、熱膨張係数と粘度を調整する成分であるが、4%より多くなるとガラスが失透しやすく液相温度が上昇し成形が困難となる。 $\text{MgO}$ 及び $\text{CaO}$ の各々は好ましくは2%以下である。

$\text{SrO}$ はガラスを溶融しやすくすると共に、熱膨張係数と粘度を調整し、さらにX線吸収能を高める成分であるが、9.5%より多いとストロンチウムシリケートが発生し失透しやすく、9%より少ないとバリウムダイシリケートが発生し失透しやすくなり生産効率を低下させる。 $\text{SrO}$ の好ましい範囲は9.1~9.4%である。

$\text{BaO}$ も $\text{SrO}$ と同様に、ガラスを溶融しやすくすると共に、熱膨張係数と粘度を調整し、さらにX線吸収能を高める成分であるが、9%より多いとバリウムダイシリケートが発生し失透しやすく、8.5%より少ないとストロンチ

ウムシリケートが発生し失透しやすくなり生産効率を低下させる。BaOの好ましい範囲は8.6~8.9%である。

ZnOはSrO及びBaOと同様に、ガラスを溶融しやすくすると共に、熱膨張係数と粘度を調整し、さらにX線吸収能を高める成分であるが、2%より多いとガラスが失透しやすく、液相温度が上昇し成形が困難となる。ZnOは好ましくは1%以下である。

Na<sub>2</sub>O及びK<sub>2</sub>Oは熱膨張係数と粘度を調整する成分であるが、10%より多いと粘度が低くなりすぎ、成形が困難になると共に、電気絶縁性が低下し、5%より少ないと熱膨張係数が低くなりすぎて、ファンネルガラスの膨張係数と整合しなくなる。Na<sub>2</sub>O及びK<sub>2</sub>Oの各々の好ましい範囲は6~9%である。

ZrO<sub>2</sub>は熱膨張係数と粘度を調整し、さらにX線吸収能を高める成分であるが、3%より多いとワティト(K<sub>2</sub>O·ZrO<sub>2</sub>·3SiO<sub>2</sub>)が析出し、成形が困難となる。ZrO<sub>2</sub>の好ましい範囲は0.1~2.5%である。

TiO<sub>2</sub>はガラスの紫外線着色を抑制する成分であるが、3%より多く含有させてもその効果が顕著に得られず、原料コストが高くなる。TiO<sub>2</sub>の好ましい範囲は0.1~2%である。

CeO<sub>2</sub>はガラスのX線着色を抑制する成分であるが、3%より多くなるとガラスが着色し、充分な光透過率が得られなくなる。CeO<sub>2</sub>の好ましい範囲は0.1~2%である。

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、清澄剤として使用できるが、2%より多く含有させてもその効果が顕著に得られず、原料コストが高くなる。Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は好ましくは1%以下である。

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は、失透傾向を抑制するために添加できるが、2%より多くなると液相の分離現象が起きて逆に失透しやすくなる。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は好ましくは1%以下である。

バリウムダイシリケート、ストロンチウムシリケートの析出を抑え、液相温度を低下させるためには、SrO/(SrO+BaO)の割合を0.50~0.53の範囲内にする必要がある。この割合が0.50未満になると、バリウム

ダイシリケートの析出が著しくなり液相温度が急激に上昇する。また、0.53より大きくなると、ストロンチウムシリケートの析出が著しくなり液相温度が急激に上昇する。

上記組成以外にも、透過率を調整するために、 $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等の着色剤をそれぞれ 0.3%まで添加することができる。

### 図面の簡単な説明：

図は、SrO/(SrO+BaO)と液相温度の関係を示すグラフである。

### 好ましい実施例の説明：

以下、本発明の陰極線管パネルガラスを実施例に基づいて詳細に説明する。

表1は、本発明の実施例（試料No. 1～6）と比較例（試料No. 7～8）を示すものである。

表1

	実施例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8
組成(質量%)								
SiO <sub>2</sub>	61.6	62.4	61.3	60.6	61.8	60.3	61.9	59.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	0.5	0.5	—	2.0	1.5	1.0	1.5
MgO	—	0.5	1.5	—	—	0.5	—	0.5
CaO	—	0.5	—	2.0	—	0.5	1.0	—
SrO	9.6	9.3	9.5	9.3	9.3	9.1	9.8	8.9
BaO	8.6	8.9	8.5	8.8	8.7	8.9	8.3	9.7
ZnO	0.5	1.0	0.2	2.0	0.5	—	2.0	0.1
Na <sub>2</sub> O	7.6	8.0	8.5	7.0	7.6	6.5	7.5	7.1
K <sub>2</sub> O	7.7	7.0	6.5	8.0	7.7	8.5	7.5	8.4
ZrO <sub>2</sub>	1.5	1.0	2.0	0.1	1.5	2.5	0.1	2.1
TiO <sub>2</sub>	0.4	0.2	0.1	0.3	0.4	1.1	0.3	0.5
CeO <sub>2</sub>	0.3	0.2	0.1	1.1	0.3	0.1	0.3	0.5
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	0.5	0.3	0.8	0.2	0.5	0.3	0.7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	1.0	—	—	—	—	0.5
SrO/(SrO+BaO)	0.53	0.51	0.53	0.51	0.52	0.51	0.54	0.48
X線吸収係数 (0.6Å、cm <sup>-1</sup> )	29.4	28.8	29.3	29.4	28.9	30.3	28.8	30.1
液相温度(°C)	857	855	845	855	850	852	885	880

表1中の各試料は、次のようにして調製した。

まず、表1中のガラス組成となるように調合した原料バッチを白金坩堝に入れ、約1500°Cで4時間熔融した。尚、均質なガラスを得るために、途中で白金攪拌棒を使って3分間攪拌して脱泡を行った。その後、熔融ガラスを所定形状に成形した後、徐冷した。

こうして得られた各試料のX線吸収係数、液相温度を測定し表1に示した。

尚、X線吸収係数は、ガラス組成と密度に基づいて、0.6オングストロームの波長に対する吸収係数を計算して求めたものである。

また、液相温度については、以下の要領で行った。まず、各試料をそれぞれ300～500  $\mu\text{m}$ の大きさに粉碎、混合し、これを白金製のポートに入れて750～1050 °Cの温度勾配炉に移して48時間保持し、温度勾配炉より白金製のポートを取り出した。その後、白金製のポートからガラスを取り出した。このようにして得られたサンプルを偏光顕微鏡で観察し、結晶の析出点を測定した。

表1から明らかなように実施例である試料No. 1~6は、28.8 cm<sup>-1</sup>以上の高いX線吸収係数を有し、SrO 9~9.5%、BaO 8.5~9%、SrO/(SrO+BaO) 0.50~0.53の範囲内であるため、液相温度も857°C以下と低い。

これに対し、比較例である試料No. 7、試料No. 8は、SrO/(SrO+BaO)の値が、それぞれ0.54、0.48であるため、液相温度が880°C以上と高い。

次に、 $SrO / (SrO + BaO)$  と液相温度の関係について説明する。

基本組成にNo. 5の試料を用い、SrO/(SrO+BaO)と液相温度の関係を調査した。調査に用いた試料の組成を表2に示す。

表2

	5-1	5-2	5-3	5-4	5	5-5	5-6	5-7
組成 (質量%)								
S i O <sub>2</sub>	61.8	61.8	61.8	61.8	61.8	61.8	61.8	61.8
A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
M g O	—	—	—	—	—	—	—	—
C a O	—	—	—	—	—	—	—	—
S r O	8.7	8.8	9.0	9.2	9.3	9.5	9.7	9.9
B a O	9.3	9.2	9.0	8.8	8.7	8.5	8.3	8.1
Z n O	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
N a <sub>2</sub> O	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
K <sub>2</sub> O	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7
Z r O <sub>2</sub>	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
T i O <sub>2</sub>	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
C e O <sub>2</sub>	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
S b <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—
S r O / (S r O + B a O)	0.48	0.49	0.50	0.51	0.52	0.53	0.54	0.55
液相温度 (°C)	890	880	860	853	850	859	880	890
初相	◇	◇	◇	◇	◇○	○	○	○

各試料は、先述した方法で調整し、液相温度と析出した結晶の初相を求めた。

尚、液相温度は、先述した方法で測定し、初相は、偏光顕微鏡で析出した結晶の観察を行い同定した。

S r O / (S r O + B a O) と液相温度の関係を図に示す。図において、縦軸は、液相温度、横軸は、S r O / (S r O + B a O) の割合を示している。また、表及び図中の◇は初相にバリウムダイシリケートが析出し、○は初相にストロンチウムシリケートが析出していることを表している。

表2及び図から明らかなように、S r O / (S r O + B a O) の値が0.52のときに、初相はバリウムダイシリケートとストロンチウムシリケートの2

つの結晶が存在し、液相温度は極小値を示す。 $SrO/(SrO + BaO)$  の値が 0.52 より大きくなると、初相にストロンチウムシリケートが析出し、0.53 を超えると液相温度が急激に上昇する。逆に  $SrO/(SrO + BaO)$  の値が 0.52 より小さくなると、初相にバリウムダイシリケートが析出し、0.50 より小さくなると液相温度が急激に上昇していくことが判る。

以上のように本発明のガラスは、 $28.0\text{ cm}^{-1}$  以上の高いX線吸収係数を有し、また、液相温度が低いため、熔融成型が容易であり、カラーテレビジョン管に用いられる陰極線管パネルガラスとして好適である。

### 特許請求の範囲：

1. 実質的に PbOを含有せず、質量百分率で、SrO 9~9.5%及びBaO 8.5~9%を含有し、しかもSrO/(SrO+BaO)が0.50~0.53であり、0.6ÅにおけるX線吸収係数が28.0cm<sup>-1</sup>以上であることを特徴とする陰極線管パネルガラス。
2. 前記SrOが質量百分率で9.1~9.4%である特許請求の範囲第1項に従う陰極線管パネルガラス。
3. 前記BaOが質量百分率で8.6~8.9%である特許請求の範囲第1項に従う陰極線管パネルガラス。
4. 実質的にPbOを含有せず、質量百分率で、SiO<sub>2</sub> 50~70%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~4%、MgO 0~4%、CaO 0~4%、SrO 9~9.5%、BaO 8.5~9%、ZnO 0~2%、Na<sub>2</sub>O 5~10%、K<sub>2</sub>O 5~10%、ZrO<sub>2</sub> 0~3%、TiO<sub>2</sub> 0~3%、CeO<sub>2</sub> 0~2%、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~2%、及びP<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0~2%を含有し、しかもSrO/(SrO+BaO)が0.50~0.53であり、0.6ÅにおけるX線吸収係数が28.0cm<sup>-1</sup>以上であることを特徴とする陰極線管パネルガラス。
5. 前記SiO<sub>2</sub>が質量百分率で53~67%である特許請求の範囲第4項に従う陰極線管パネルガラス。
6. 前記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が質量百分率で3%以下である特許請求の範囲第4項に従う陰極線管パネルガラス。
7. 前記MgOが質量百分率で2%以下である特許請求の範囲第4項に従う陰極線管パネルガラス。
8. 前記CaOが質量百分率で2%以下である特許請求の範囲第4項に従う陰極線管パネルガラス。
9. 前記SrOが質量百分率で9.1~9.4%である特許請求の範囲第4項に従う陰極線管パネルガラス。

10. 前記BaOが質量百分率で8.6~8.9%である特許請求の範囲第4項に従う陰極線管パネルガラス。

11. 前記ZnOが質量百分率で1%以下である特許請求の範囲第4項に従う陰極線管パネルガラス。

12. 前記Na<sub>2</sub>Oが質量百分率で6~9%である特許請求の範囲第4項に従う陰極線管パネルガラス。

13. 前記K<sub>2</sub>Oが質量百分率で6~9%である特許請求の範囲第4項に従う陰極線管パネルガラス。

14. 前記ZrO<sub>2</sub>が質量百分率で0.1~2.5%である特許請求の範囲第4項に従う陰極線管パネルガラス。

15. 前記TiO<sub>2</sub>が質量百分率で0.1~2%である特許請求の範囲第4項に従う陰極線管パネルガラス。

16. 前記CeO<sub>2</sub>が質量百分率で0.1~2%である特許請求の範囲第4項に従う陰極線管パネルガラス。

17. 前記Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が質量百分率で1%以下である特許請求の範囲第4項に従う陰極線管パネルガラス。

18. 前記P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が質量百分率で1%以下である特許請求の範囲第4項に従う陰極線管パネルガラス。

19. 着色剤を質量百分率で0.3%以下添加した特許請求の範囲第4項に従う陰極線管パネルガラス。

要約書：

バリウムダイシリケート及びストロンチウムシリケートの失透ブツの発生を抑えつつ高いX線吸収能を可能にするため、この陰極線管パネルガラスは、実質的にPbOを含有せず、質量百分率で、SrO 9~9.5%及びBaO 8.5~9%を含有する。しかもSrO/(SrO+BaO)を0.50~0.53に設定した。こうして、0.6ÅにおけるX線吸収係数が28.0cm<sup>-1</sup>以上であるようにした。